

氏 名	上 山 明 彦
生 年 月 日	
本 籍	福 井 県
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 595 号
学位授与の日付	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	イオン親和性を持つポリオキセタン樹脂の合成と機能性
論文審査委員(主査)	元 井 正 敏 (工学部・教授)
論文審査委員(副査)	中 本 義 章 (工学部・教授) 宮 岸 重 好 (工学部・教授)
	上 田 一 正 (工学部・教授) 加 納 重 義 (工学部・助教授)

学 位 論 文 要 旨

Abstract:

Ion-affinity polymers, such as polymeric solvents, solid electrolytes, ion-transport membranes, and chelate resins, are expected to be materials able to create specific reaction stages between organic and inorganic phases. From this viewpoint the author investigated the synthesis and functioning ability of polyoxetane resins containing ion-affinity segments.

Poly(oxyethylene) segments immobilized in the pendant or cross-linking chains of polyoxetane backbones showed high catalytic activity in several organic reactions using these polyoxetane resins as a phase-transfer catalyst. However, the catalytic activity of the oligo(oxyethylene) analogues were influenced by the reaction conditions, although the catalytic activity was remarkably improved by introducing the quaternary ammonium or primary alcohol moieties in other pendants, due to the formation of specific reaction stages, as discussed in this study.

Furthermore, the behavior of ether additives was investigated to clarify formation of ion-affinity domains in membranes containing β -diketones, trialkyl phosphates, or γ -lactones as an ion-ligand. Blend films, prepared from nylon-12 and polyoxetanes anchoring the pendant γ -lactone moiety, also had ion-conductivity.

生体高分子においては、化学的あるいは物理的作用により種々のイオンを取込み、巧妙な反応環境を形成して効率的に化学反応や物理現象を発現している。このような過程を人工的に作り上げることは、高度で洗練された生活スタイルを実現するうえにも重要と考えられる。

イオン親和性を持つ高分子材料は、高分子溶媒、固体電解質、キレート樹脂、イオン輸送膜等への応用面を持ち、高度な反応環境の構築を可能にすると期待される。著者はこのような高分子材料開発の基礎的研究の一環として、ポリオキセタンを担体とす

性が大きく向上した。樹脂担体に固定することで、TBAB がオキシエチレン鎖部に侵入できず、かえって、両者はナトリウムカチオンに好ましい共同的配位をとる機構を提案した。

アルコール類が有機物と無機試薬の反応溶媒として使用されることから、オリゴ(オキシエチレン)鎖と 1 級アルコール側鎖を持つ混合型樹脂について含水条件下での触媒活性を検討した。脱離基の脱離能が高い臭化アルキル基質では NaI とのハロゲン交換が起こり、引き続く脱ヨウ化水素によるオレフィン生成反応を容易にする。この場合、1 級アルコール側鎖単独よりオリゴ(オキシエチレン)側鎖共存下で、NaI の有機相への輸送が促進される。このことから、水存在下で KOH や NaI からイオン解離したアルカリ金属イオンが、これらカチオンの周りに溶媒和する水分子を一部オキシエチレン基と置き換えることにより、適度に疎水性のあるポリオキセタン樹脂中に取り込まれ、有機相に移行できると結論した。

前述のように、アルコール成分が共存せずオリゴ(オキシエチレン)鎖のみでは、含水条件下でハロゲン交換が起こらない。しかし、同じ含水条件下であっても、ポリ(オキシエチレン)鎖型樹脂はアルコールやフェノールと臭化ブチルのウィリアムソンエーテル合成反応を触媒する。この結果に基づいて、ポリ(オキシエチレン)鎖は、水相で KOH 分子を錯化して有機相に移行することができ、対アニオンは有機相で強力な塩基性を発揮するか、水相で既に生じた親油性なカリウムアルコキシドあるいはフェノキシド塩を錯化して有機相に輸送する機構について論述した。

ポリ(オキシエチレン)鎖型樹脂について明らかになったもう一つの事実は、マロン酸ジエチルの C-アルキル化がこの樹脂内で、エステルアルカリ加水分解よりも迅速に起こることである。C-ベンジル化では、この基が疎水性で嵩高いためアルカリ加水分解せず生成物にエステルが保存される。ポリ(オキシエチレン)鎖型樹脂を固体 KOH と攪拌すると KOH が溶解して白色粘性物質を生ずる。これは KOH がポリ(オキシエチレン)鎖と錯化したためと考えられる。樹脂中の水酸化物イオンは強力な塩基性を持ち、マロン酸ジエチルから相当するカリウム塩が先ず発生し、これが基質への求核種となる。

このように、樹脂内のオキシエチレン鎖部がイオン親和性の環境を提供することを種々の有機反応の結果から明らかにした。この樹脂におけるポリオキセタン担体は適度な弾力性、極性、疎水性を保持し、オキシエチレン鎖部の錯化機能を助ける効果を持つと考えられる。また、樹脂は使用後にろ過により容易に回収して、再び繰り返して使用できる利点を持っている。

次に、エーテル官能基の特性を活用したイオン親和性環境の形成を明らかにするため、複合膜内のエーテル分子の働きについて検討した。

高分子膜を挟んだイオン供給相から受容相へのイオン輸送を調べた結果、直接のイオン配位子が高分子に非固定の β -ジケトンやトリアルキルリン酸エステル、あるいは

固定した側鎖の γ -ラクトンであっても、ニトロフェニルアルキルエーテルが膜内に存在していることが重要であることが判明した。この働きについては、イオンと配位子が錯体形成する時の適度な疎水的環境をつくり、膜-供給相の界面で錯化への平衡を促進し錯体濃度を高めることにあると言える。また、 γ -ラクトン側鎖を持つポリオキセタンがナイロン-66と相溶型ブレンド膜を形成し、イオン伝導性を有する事実を見出した。これは帯電防止高分子材料への展開につながるものである。これらイオン輸送機構については更に詳細を説明する実験が必要であるが、現時点での著者の知見のもとに可能な限りの考察を加え、今後の研究の参考となるよう期待したい。

以上、エーテル官能基に基づくイオン親和性環境を持つ物質の合成と特性について本論文において明らかにしたが、これらは、相間移動触媒はもとより、イオン伝導媒体、高分子溶媒、制電性材料、キレート樹脂などの有機-無機領域の接点で機能する物質の応用分野で更に研究発展するものと考えている。

学位論文審査結果の要旨

提出学位論文について、平成15年7月29日開催の第1回論文審査委員会、平成15年8月5日開催の論文口頭発表会及び第2回論文審査委員会における審査の結果、以下のとおり判定した。本論文は、イオン親和性機能を有する新規な3次元架橋型樹脂及び相溶膜の合成法を示したうえで、これらの樹脂及び膜が持つ相間移動触媒能あるいはイオン伝導能に関する機能性についても詳細な実験により検討し、エーテル官能基が果たす幾つかの役割を解明したものである。本論文の前半では、従来から機能性高分子担体として重視されてこなかった3次元架橋型ポリオキセタン樹脂を取り上げ、この側鎖に共有結合したオリゴ及びポリ（オキシエチレン）鎖が、種々の有機反応に介在するイオン性化学種を共同的配位機構で活性化することを示した。後半においては、膜の構成成分の一つである低分子エーテルが、イオンを中心として配位子と共に集合体を形成し、膜内イオン輸送機能を助長すること、及び膜状ナイロン-12中のイオン伝導性がポリオキセタンとの相溶により改善することを示した。以上から、エーテル官能基の一般的特性である適度な極性と疎水性、及びポリオキセタン架橋網の持つ柔軟・弾力性が、疎水・親油性の樹脂内や膜内へのイオン取込みに適した反応環境の形成と可塑化効果を発現するうえで重要な役割を果たすと結論した。これは機能性高分子設計分野において新たに高度な知見を与えるものであり、本審査委員会は本論文が博士（工学）論文として十分に価値ある内容を持つと認めた。